

DK 543.244.6:546.623-31:546.41-31:546.46-31:666.112.3

## Titrimetrische Bestimmung von $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaO}$ und $\text{MgO}$ in Kalk-Natron-Gläsern

### (Komplexometrie mit voltametrischer Indikation)

Von GÜNTHER KRAFT und HEINZ DOSCH, Frankfurt (Main)

(Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt (Main))

(Eingegangen am 29. Januar 1970)

In den voltametrisch indizierten komplexometrischen Titrations von Al sowie Ca und Mg stehen für die Bestimmung dieser Elemente in Kalk-Natron-Gläsern Verfahren hoher Genauigkeit zur Verfügung. Den Titrations hat dabei eine Abtrennung störender Begleitelemente vorauszugehen, wofür sich die Extraktion ihrer Kupferronate mittels Chloroform als sehr geeignet erwiesen hat.

Bei der Al-Bestimmung wird diese extraktive Entfernung der Störelemente in stark salzsaurer Lösung vorgenommen und das Al selbst nach seiner weiteren Trennung von Calcium, die über seine Extraktion gleichfalls als Kupferronat bei pH etwa 5 vorgenommen wird, indirekt titriert (Mn-Oxid-Anode) (Genauigkeit:  $\pm 0,5\%$  rel. bei einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 1%.)

Für die Bestimmung der Erdalkalien werden zwei Wege untersucht: die Folgetitration mittels ÄDTE sowie eine selektive Ca-Titration mit DGITE in Verbindung mit einer Summentitration beider Elemente mit ÄDTE und rechnerischer Ermittlung des Magnesiums als Differenz (beide Methoden unter Verwendung einer Tl-Oxid-Anode). Es zeigt sich, daß die Folgetitration — vor allem hinsichtlich der Mg-Bestimmung — die höhere Genauigkeit besitzt:  $\pm 0,3\%$  rel. für Ca und  $\pm 0,8\%$  — bei einer Einzelbestimmung ungünstigstenfalls  $\pm 1,6\%$  rel. — für Mg in Gläsern mit etwa 14% CaO und 4% MgO. Der Grund für die nur etwa halb so große Leistungsfähigkeit des anderen Vorgehens liegt in der Einschränkung, bei der Ca-Titration mit DGITE nur recht geringe Substanzmengen einsetzen zu können.

Der größte Fortschritt in der titrimetrischen Analyse während der letzten zwei Jahrzehnte ist wohl ohne Zweifel in der Entwicklung der komplexometrischen Verfahren zu sehen [1]. Die meisten der Kationen bildenden Elemente können heute auf diesem Wege bestimmt werden, was jedoch Vorteil und Nachteil zugleich ist: Vorteil insofern, als sie alle auf diesem recht einfachen Wege erfaßt werden können, Nachteil insofern, als eine selektive Bestimmung eines bestimmten Elements in Gegenwart anderer normalerweise nicht unmittelbar, sondern nur nach vorangegangenen Trennungen oder Maskierungen der Begleitelemente möglich ist. Wenn das Verfahren darüber hinaus bislang noch Wünsche offen gelassen hat, so bezogen sich diese nur auf die Sicherheit und Verlässlichkeit der Indikation dieser Titrations.

Die Entwicklung der voltametrischen Indikationstechniken [2] hat aber auch hier die Situation so ganz erheblich geändert, daß heute komplexometrische Titrations mit einer solchen Genauigkeit ausgeführt werden können, daß sie als Präzisionsverfahren, wie sie für die Eichung moderner physikalischer Analysengeräte, wie z. B. der Röntgenspektalanalyse, unerlässlich sind, angesprochen werden können. Diese modernen Entwicklungen konnten, wie im folgenden auszuführen sein wird, mit Vorteil auch für die Analyse von Glas auf einige seiner bedeutsamen Bestandteile eingesetzt werden.

### 1. Bestimmung von Aluminium

Das Aluminium gehört zu den Elementen, die aus einer Reihe von Gründen komplexometrisch normalerweise nicht direkt, sondern nach Zugabe eines Komplexonüberschusses durch dessen Rücktitration mit

einer Metallsalz-Lösung in schwachsaurer Lösung indirekt titriert werden. Naturgemäß werden dabei alle Metalle mitbestimmt, die sich wie das Aluminium verhalten. Um zu einer selektiven Bestimmung des Al zu gelangen, sind somit Trennungen unerlässlich.

#### 1.1. Abtrennung störender Begleitelemente

Da in Kalk-Natron-Gläsern an Störkomponenten nur mit Fe, Ti und Zr zu rechnen ist, ist es naheliegend, sie mittels Kupferron zu entfernen, wobei es besonders vorteilhaft ist, extraktiv in stark salzsaurer Lösung zu arbeiten. Das Aluminium bildet zwar auch einen extrahierbaren Kupferronkomplex, doch ist dieser erst in relativ schwachsaurer Lösung ausreichend stabil, was bedeutet, daß die Abtrennung der genannten drei Elemente von ihm quantitativ und verlustfrei gelingt [3].

Da, wie von KRAFT [3] gezeigt wurde, die komplexometrische Al-Titration auch von Calcium, sofern es im großen Überschuß gegenüber dem Aluminium vorliegt — wie es in Kalk-Natron-Gläsern ja der Fall ist —, gestört wird, ist es erforderlich, in einem weiteren Verfahrensschritt das Al auch noch vom Calcium zu trennen. Hierfür hat sich die Extraktion des Aluminiums, gleichfalls mit Kupferron, als geeignet erwiesen. Sie wird in diesem Fall in essigsaurer Lösung vorgenommen. Es ist dabei lediglich darauf zu achten, daß keine zu großen Reagenzüberschüsse zur Anwendung gelangen, weil sonst Calcium als Kupferronat gefällt wird, das zwar nicht oder nur minimal mit Chloroform extrahierbar ist, dadurch aber, daß es sich an der Phasengrenzfläche Chloroform/Wasser ansammelt und z. T. auch in der Chloroformphase suspendiert wird, die Phasentrennung merklich erschwert.

Für die Indikation der Titration ist der voltametrischen Arbeitsweise mit Hilfe einer polarisierten Mn-Oxid-Anode wegen ihrer wesentlich größeren Schärfe eindeutig der Vorzug vor der unter Verwendung von Farbindikatoren zu geben. Die so vorgenommene Ermittlung des Titrationsendpunktes ist wegen der außerordentlich großen Signaländerung in diesem Bereich mit einer Unsicherheit von nur Bruchteilen eines Tropfens Titerlösung behaftet. Das Arbeiten mit recht verdünnten Maßlösungen ist somit ohne Einschränkungen statthaft. (Wegen der Grundlagen dieses Indikationsverfahrens, Einzelheiten seines Praktizierens und seiner Genauigkeit, sei auf [2] bzw. [3] verwiesen.)

## 1.2. Analysenvorschrift

### 1.2.1. Grundlage

Aus der Lösung der Analysesubstanz in Schwefelsäure und Flußsäure werden nach dem Entfernen der Flußsäure Eisen, Titan und Zirkon aus stark salzsaurer Lösung als Kupferronate mit Chloroform extrahiert. Das Aluminium wird nach Abstumpfen der dabei verbliebenen wäßrigen Phase gleichfalls mit Kupferron/Chloroform extrahiert und im Extrakt nach Abdampfen des organischen Lösungsmittels und Abrauchen des Rückstandes mit Perchlorsäure/Salpetersäure im indirekten Verfahren — Zn-Lösung als Rücktitrans — komplexometrisch unter Verwendung voltametrischer Indikation titriert.

### 1.2.2. Reagenzien

Es werden folgende Reagenzien verwendet: 1. Flußsäure, p.a. (40%ig), 2. Schwefelsäure, p.a., 1 + 1, 3. Salzsäure, p.a., 1 + 1, 4. Kupferron, p.a. (5%ige Lösung), 5. Chloroform, p.a., 6. Methylrotlösung (0,1%ige alkoholische Lösung), 7. Ammoniak, p.a., konz., 8. Eisessig, p.a., 9. Salpetersäure, p.a., konz., 10. Perchlorsäure, reinst (70%ig), 11. 0,01 m ÄDTE-Lösung (z. B. 3,7224 g Titriplex III (Merck) pro l), 12. Mangan(II)-Komplexonatlösung (0,6155 g  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und 1,0642 g Titriplex II (Merck) werden mit etwa 10 g Hexamethylentetramin versetzt und nach dem Auflösen in etwa 200 ml dest. Wasser zu einem Liter aufgefüllt. 5 ml = 1 mg Mn. (Siehe auch unter „Bemerkungen“), 13. Hexamethylentetramin, p.a., 200 g/l, 14. 0,01 m Zn-Lösung (0,6538 g Feinzink werden in etwa 5 ml  $\text{HNO}_3$  (konz.) und 20 ml dest. Wasser in der Wärme gelöst). Nach dem Lösen und Verkochen der Stickoxide wird die Lösung in einen 1000-ml-Meßkolben überspült, mit Hexamethylentetramin auf pH 3 bis 4 eingestellt und zur Marke aufgefüllt, 15. Wasserstoffperoxid, p.a. (30%ig).

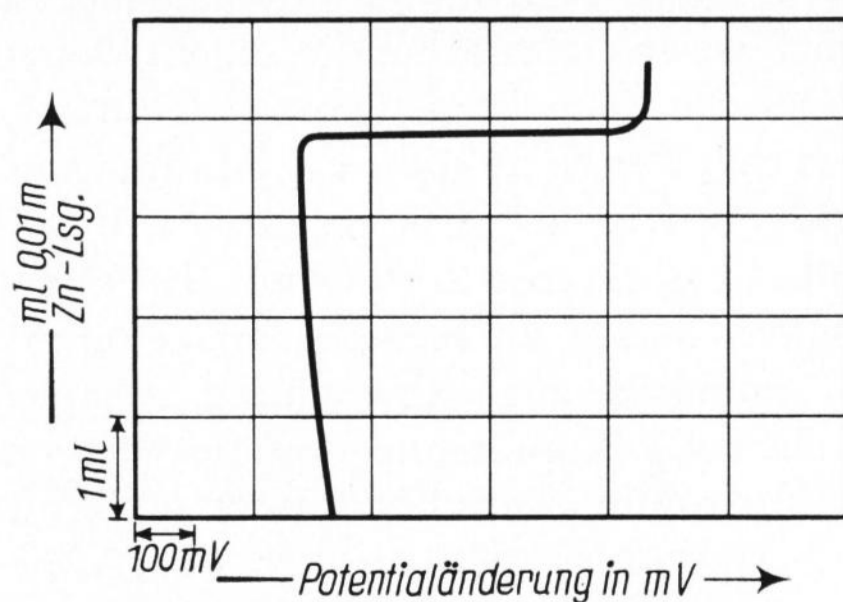


Bild 1. Indikationskurve für die voltametrisch (Mn-Oxid-Anode) indizierte indirekte Titration von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit 0,01 m Zn-Lösung.

Als Apparatur wird ein Potentiometer mit Polarisations-einrichtung<sup>1)</sup> und Pt-Doppeldrahtelektrode, je etwa 10 mm<sup>2</sup> Oberfläche, verwendet.

## 1.2.3. Ausführung

### 1.2.3.1. Lösen

1,000 g zerkleinertes Glas wird in einer Platinschale mit 1 ml Wasser durchfeuchtet und nacheinander mit 10 ml Flußsäure (1) und 10 ml Schwefelsäure (2) versetzt. Die Lösung wird bis zum beginnenden Rauchen der Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, nach Abkühlen nochmals mit 5 ml Flußsäure (1) versetzt und schließlich bis zur Trockne abgeraucht. Der Abrauchrückstand wird mit 2,5 ml Schwefelsäure (2) durchfeuchtet und wiederum zur Trockne gebracht. Dieser Vorgang wird noch ein weiteres Mal wiederholt, wobei zum Schluß ein noch etwas feuchter Salzbrei erhalten werden soll.

### 1.2.3.2. Extrahieren der Störelemente

Die Salze werden mit 20 ml Salzsäure (3) und 10 ml Wasser unter schwachem Erwärmen aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird in einen 150-ml-Schüttelzylinder eingefüllt (Volumen etwa 50 ml). Nach Zugabe von 2 ml Kupferron-Lösung (4) und 10 ml Chloroform (5) wird etwa 30 s lang geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase abgelassen und die Extraktion der wäßrigen Phase mit etwa 0,5 ml Kupferron-Lösung und 5 ml Chloroform wiederholt.

### 1.2.3.3. Extraktion des Aluminiums

Die so von Eisen, Titan und Zirkon befreite Lösung wird mit 2 Tropfen Methylrotindikatorlösung (6) bis zum Farbumschlag dieses Indikators von rot nach gelb mit Ammoniak versetzt. Nach Zugabe von 1 ml Eisessig (8), wobei eventuell ausgefallenes Al-Hydroxid wieder in Lösung geht, wird auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Hinzufügen von 5 ml Kupferron-Lösung (4) und 20 ml Chloroform (5) wird durch 5 min langes Schütteln das Al extrahiert. Die das Al als Kupferronat enthaltende organische Phase wird in ein 250-ml-Becherglas, hohe Form, gegeben und die Extraktion unter Verwendung von 2 ml Kupferron-Lösung (4) und 10 ml Chloroform (5) wiederholt, wobei eine Schüttelzeit von 3 min ausreichend ist.

Die vereinigten organischen Extrakte, die das gesamte Al enthalten, werden unter gelindem Erwärmen zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird nach Zufügen von 10 ml Salpetersäure (9) und 5 ml Perchlorsäure (10) naß verascht. Die Perchlorsäure wird bis auf einen Rest von etwa 0,5 ml abgeraucht, dieser Rückstand mit 20 ml Wasser sowie 10 Tropfen Salpetersäure (9) aufgenommen und die Lösung 5 min zum Sieden erhitzt.

### 1.2.3.4. Titration des Aluminiums

Die Lösung wird auf etwa 50 °C abgekühlt, mit einer genau abgemessenen Menge (= a ml) ÄDTE-Lösung (11) im Überschuß, 5 ml Mangankomplexonat-Lösung (12) — siehe Bemerkung 4. und 6. — sowie 2 Tropfen Methylrotlösung (6) versetzt und mit Ammoniak (7) bis zum Farbumschlag von rot nach gelb neutralisiert. Die Lösung wird 5 min zum Sieden erhitzt; nach Abkühlen auf

<sup>1)</sup> z. B. Universalindikationsgerät UNT 900 der Fa. Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim/Obb.

Zimmertemperatur wird mit 10 ml Hexamethylentetraminlösung (13) versetzt und das im Überschuß vorliegende ÄDTE mit 0,01 m Zn-Lösung (14) unter Verwendung voltametrischer Indikation zurücktitriert. Als Elektrode kommt dabei eine Pt-Doppeldrahtelektrode — Drahtgröße je etwa  $10\text{ mm}^2$  —, die mit  $1\ \mu\text{A}$  polarisiert ist, zur Anwendung. Die Titerlösung wird dabei zunächst in schneller Tropfenfolge, nach Annäherung an den Äquivalenzpunkt in Volumenschritten von 1 Tropfen zugegeben (Titrationsverbrauch =  $b\text{ ml}$ ). Der Titrationsendpunkt wird durch eine sehr scharf ausgeprägte Potentialänderung von etwa  $200\text{ mV/Tropfen}$  indiziert (siehe Bild 1).

Der  $Al_2O_3$ -Gehalt wird dann berechnet nach

$$(a \cdot f - b) \cdot 0,05097 = \% Al_2O_3 \quad (1)$$

mit  $f$  = Faktor der 0,01 m ÄDTE-Lösung.

Folgendes sollte beachtet werden:

1. Der ÄDTE-Überschuß soll zwischen 10 und 25 ml betragen. Es empfiehlt sich somit, bei einem zu erwartenden  $Al_2O_3$ -Gehalt von etwa 0,3% mit einem Gesamtzusatz an ÄDTE-Lösung von 20 ml bzw. bei einem von etwa 1% mit 30 ml zu arbeiten.

2. Gehalte von 0,1% Al werden auf dem gleichen Weg unter Verwendung einer 0,005 m ÄDTE-Lösung bestimmt.

3. Zur Bestimmung des Faktors der ÄDTE-Lösung werden 20,00 ml dieser Lösung nach Zugabe von 5 ml Mangankomplexonatlösung entsprechend der gegebenen Vorschrift titriert (vgl. Auswertung s. Punkt 7.)

$$f_{\text{ÄDTE}} = \frac{\text{ml verbrauchte Zn-Lösung}}{20,00} \quad (2)$$

4. Die Mangankomplexonatlösung ist darauf zu prüfen, daß sie Mn und ÄDTE II im Verhältnis von 1:1 enthält, was unter Verwendung einwandfreier Chemikalien gegeben ist.

Dazu werden 5 ml der Lösung nach Hinzufügen von einer Spatelspitze Hydroxylammoniumchlorid sowie 1 ml  $NH_4Cl/NH_4OH$ -Puffer, pH 10, und etwas Eriochromschwarz T (Verreibung 1:200 mit NaCl) versetzt. Die Lösung sollte dabei eine schmutzig-violette oder -blaue Farbe zeigen, die nach Hinzufügen von einem Tropfen 0,01 ml ÄDTE-Lösung in reinblau bzw. eines Tropfens 0,01 m Zn-Lösung in reinrot umschlägt.

5. Auf die völlige Zerstörung der organischen Substanz in der zur Titration gelangenden Lösung ist zu achten, da anderenfalls Unregelmäßigkeiten bei der Indikation der Titration auftreten können.

6. Im Verlauf der Titration scheidet sich an der Anode etwas  $MnO_2$  ab (das an sich das Wirkungsprinzip der Indikation ist). Diese Abscheidung soll vor jeder weiteren Titration abgelöst werden. Es empfiehlt sich dafür, die Anode in HCl, 1 + 10, zu tauchen, der einige Tropfen  $H_2O_2$ , 30%ig, zugesetzt worden sind. Nach gründlichem Abspülen ist die Elektrode wieder voll einsatzbereit.

7. Die Auswertung der Indikationskurve erfolgt wie die potentiometrisch indizierter Kurven grafisch oder rechnerisch auf den größten Potentialsprung hin.

8. Die Titration des ÄDTE-Überschusses kann auch mit 0,01 m Lösungen anderer Metalle erfolgen, vorausgesetzt, daß diese unter den hier vorliegenden Bedingungen ähnlich wie das Zn mit ihm reagieren (z. B. Cu).

### 1.3. Leistungsfähigkeit des Verfahrens

Der Unterausschuß „Glasanalyse“ der DGG hat dankenswerterweise diese Vorschrift in einer Gemeinschaftsarbeit an drei Kalk-Natron-Gläsern in drei Laboratorien getestet. Das Ergebnis war: Standardabweichung (1 s — errechnet aus 15 Einzelbestimmungen) von 0,0083 (= 2,6% rel.) bei einem  $Al_2O_3$ -Gehalt von 0,31%, 0,006 (= 0,7% rel.) bei einem von 0,96% und 0,013 (= 1,2% rel.) bei einem von 1,08%.

Diese Streuwerte beinhalten naturgemäß die Summe aller im Verlauf des gesamten Analysengangs möglichen Unsicherheiten, der auf die Indikation der Titration entfallende Anteil beträgt nur einen Bruchteil davon (etwa  $1/5$  bis  $1/10$ ).

## 2. Bestimmung von Calcium und Magnesium

Die Bestimmung dieser beiden Elemente ist komplexometrisch auf direktem Wege einwandfrei möglich, vorausgesetzt, sie liegen in reiner Lösung vor, und die Titration kann ausreichend sicher indiziert werden: Ersteres ist im Falle der Glasanalyse nur nach einer Trennung gegeben, letzteres ist bei Anwendung der voltametrischen Indikation gewährleistet.

### 2.1. Abtrennung störender Begleitelemente

Nach den für die Al-Bestimmung aufgezeigten und bewährten Trennmöglichkeiten war es naheliegend, davon auch hier Gebrauch zu machen. Es wird dabei am einfachsten die Summe aller hier vorliegenden störenden Elemente in einem Schritt unter den Bedingungen der Kupferronat-Extraktion des Aluminiums vorgenommen. (Ist die Bestimmung der Erdalkalien in Verbindung mit einer des Aluminiums auszuführen, so stünde dafür an sich die wäßrige Phase nach erfolgter Extraktion des Aluminiums mit Kupferron unmittelbar zur Verfügung. Wegen der darin jedoch vorliegenden relativ hohen Salzgehalte, die die Schärfe der Indikation negativ beeinflussen können, wird dieser an sich naheliegende Weg nur ungern beschritten, und wenn, dann nur unter Verwendung kleinerer aliquoter Teile der Analysenlösung und unter Einsatz verdünnterer Maßlösungen — z. B. 0,01 n — als in der weiter unten wiedergegebenen Analysenvorschrift genannt.)

### 2.2. Komplexometrische Titration von Ca und Mg

Die bekannteste Arbeitsweise für die komplexometrische Bestimmung von Ca und Mg nebeneinander ist die, in einem Aliquot der Analysenlösung die Summe beider (pH 10, z. B. Eriochromschwarz T als Indikator) und selektiv das Calcium in einem anderen Teil der Lösung nach Ausfällung des Magnesiums als Hydroxid zu titrieren (pH etwa 12 bis 13, z. B. Calconcarbonsäure als Indikator). Dieses Vorgehen befriedigt deswegen nicht voll, einmal weil das Mg lediglich als rechnerische Differenz zweier Titrationswerte erhalten wird, somit also mit den möglichen Fehlern beider Titrationswerte behaftet ist, was dann besonders bedenklich ist, wenn es in merklich kleinerer Menge vorliegt als das Calcium — wie es bei der Glasanalyse der Fall ist —, und zum

anderen, weil die Ca-Titration in Gegenwart des ausgefällten Mg-Hydroxids vorgenommen wird, wogegen zwar bei vorsichtiger Ausführung der Mg-Fällung keine Bedenken hinsichtlich einer Ca-Mitfällung darin bestehen, was aber durch Adsorption des Indikatorfarbstoffs am Mg-Hydroxid zu nicht unbeträchtlichen Erschwernissen bei der Ausführung der Bestimmung und als Folge davon zu nicht zu tolerierenden, unmittelbar an sich gar nicht zu erkennenden Fehlern führt, die sich zudem noch verstärkt auf den Analysenwert für das Magnesium auswirken.

Die genannten Komplikationen sind im Grunde genommen nur zu umgehen, wenn eine sichere Trennung der beiden Elemente voneinander erreicht werden kann und sie somit einzeln titriert werden können, wozu in [4] neue Möglichkeiten aufgezeigt werden, oder wenn das eine in Gegenwart des anderen — und ungestört durch es — titriert werden kann, d. h. daß dieses dabei in löslicher Form vorliegt.

Es ist jedoch auch nicht aussichtslos, den klassischen Verfahrensgang, Summentitration von Ca + Mg und separat davon Titration des Ca allein in Gegenwart von ausgefälltem Mg-Hydroxid, zu optimieren, was z. B. dadurch erreicht werden kann, daß die Indikation der Titrations elektrisch statt unter Einsatz von Farbindikatoren, d. h. mit höherer Sicherheit, vorgenommen wird. Erweist sich die Indikationsgenauigkeit dabei als hoch genug, bedeutet dies, daß das schon gebrachte Argument, die Bestimmung der in kleinerer Menge vorliegenden Komponente würde bei ihrer Errechnung aus den Ergebnissen zweier Titrations zu ungenau, an Gewicht verlore. Mit einem Fortschritt dieser Art könnte aber auch im Hinblick auf die genannte zweite Abhilfemöglichkeit — Titration des einen Elementes in Gegenwart des anderen in löslicher Form — insofern Nutzen gezogen werden, als es dann dabei ausreichend ist, nur die eine Komponente selektiv so zu bestimmen, die andere aber aus dieser Titration und einer weiteren der Summe beider rechnerisch zu ermitteln. Unter dieser Voraussetzung kann schließlich auch angestrebt werden, die bislang erforderliche Titration von zwei aliquoten Anteilen auf die nur eines zu reduzieren, d. h. die beiden Elemente darin nacheinander in einer Folgetitration zu bestimmen.

Da diese letztgenannten Arbeitsweisen im Hinblick auf eine routinemäßige Anwendung naturgemäß einfacher sind als die, die zusätzliche Trennungen einschließen, wird hier speziell auf deren Ausarbeitung eingegangen. Als erstes seien die Verhältnisse betrachtet, die für eine Lösung der gestellten Aufgabe durch eine Summentitration in Verbindung mit einer getrennt auszuführenden selektiven Bestimmung einer der beiden Komponenten gegeben sind, und im Anschluß daran die, die sich für eine Folgetitration beider Elemente in der gleichen Lösung ergeben.

### 2.2.1. Titration von Ca mit DGITE und der Summe Ca + Mg mit ÄDTE in verschiedenen Lösungen

Die Titration der Summe Ca + Mg mit ÄDTE bei pH 10 läßt sich voltametrisch — Tl-Oxid-Anode — mit der gleichen Präzision indizieren wie die von Mg allein; es werden dabei die gleichen großen Potentialsprünge am Endpunkt erhalten wie dort [5]. Es ist damit eine

wesentliche Voraussetzung dafür gegeben, daß das Prinzip der rechnerischen Ermittlung einer Komponente aus den Titrations zweier verschiedener Lösungen mit der zu verlangenden Genauigkeit praktiziert werden kann.

Für die selektive Bestimmung des einen der beiden hier interessierenden Elemente, die bei einem Vorgehen dieser Art erforderlich ist, bietet sich nun die Bestimmung des Calciums unter Verwendung der Äthylenglykol-bis(2-aminoäthyl)-tetraessigsäure (DGITE, englisch abgekürzt mit EGTA) bei pH 10 an. Dieses Reagenz bildet mit Magnesium unter diesen Bedingungen noch keinen so stabilen Komplex, daß seine Titration möglich wäre. Selbst bei Anwesenheit von hohen Mg-Überschüssen kann das Calcium noch exakt titriert werden. Der große Vorteil dieser Arbeitsweise ist darin zu sehen, daß das Calcium so in Gegenwart von noch in gelöster Form vorliegendem Magnesium bestimmt werden kann. Das Indikationsverfahren der Wahl ist auch dabei das voltametrische — Tl-Oxid-Anode —, wie bereits von [6] gezeigt wurde. (Ausreichend leistungsfähige Farbindikatoren existieren hierfür ohnehin nicht.)

Bei der näheren Untersuchung dieser Ca-Titration mit DGITE in Gegenwart von Mg zeigte sich nun insofern ein recht interessanter Effekt, als gefunden wurde, daß die Änderung des voltametrischen Signals am Titrationsendpunkt trotz des Vorliegens des gleichen Ca:Mg-Verhältnisses in dem Maße kleiner wird, in dem die Titrationsverbrauche zunehmen. In Tabelle 1 sind dafür typische Potentialabfolgen gegeben, die bei der Titration unterschiedlich großer Kalk-Natron-Glas-Einwaagen — (in Gew.-%) etwa: 12,5 CaO, 4 MgO — mit 0,01 n DGITE-Lösung bei Volumenschritten von 1 Tropfen erhalten wurden.

Dieser hier für 0,01 m Maßlösungen belegte Effekt tritt auch bei Verwendung eines 0,1 m Titrans auf. Bei diesem kommt jedoch noch hinzu, daß die einzelnen Potentialsprünge per se um etwa ein Drittel kleiner sind als beim Arbeiten mit den 0,01 m Lösungen; es wurde deshalb diesen der Vorzug gegeben.

Aus diesem Befund laut Tabelle 1 folgt, daß im Hinblick auf eine möglichst sichere Indikation nur recht kleine Einwaagen titriert werden sollten. Im gewählten Beispiel bedeutet die Titration von 12,5 mg Glas einen Verbrauch von 3,1 ml Titrans; die Unsicherheit der Auswertung der Indikationskurve liegt dabei bei ungünstigstenfalls  $\pm 1/2$  Tropfen Titrans (= max. 0,02 ml) oder bei max.  $\pm 0,7\%$  relativ (= max.  $\pm 0,1\%$  CaO bei einem CaO-Gehalt des Glases von 14%) und somit in einer durchaus noch zu vertretenden Größenordnung.

Tabelle 1. Potentialänderungen bei der DGITE-Titration von Ca in Gegenwart von Mg im Bereich des Titrationsendpunktes

Titrierte Glaseinwaage in mg	Potentialänderung in mV pro Tropfen							
25	5	5	13	17	18	12	11	9
12,5	4	5	29	50	31	22	18	13

pH 10, 0,01 n DGITE-Lösung, voltametrische Indikation mittels Tl-Oxid-Anode.

(Eine Erhöhung der Einwaage auf das Doppelte bringt keinen Gewinn, weil die Auswertung der dabei flacher verlaufenden Indikationskurve mit einer höheren Unsicherheit verbunden ist, die den Vorteil des höheren Titrationsverbrauches wieder zunichte machen würde.)

Eine Einschränkung der vorstehenden Art besteht bei der getrennt vorzunehmenden Titration der Summe von  $Ca + Mg$  mit ÄDTE bei weitem nicht. Hierfür hat es sich als unerheblich herausgestellt, ob die Titration mit 0,1 oder 0,01 m Titrans oder mit Einwaagen von 250 oder 125 mg bzw. 25 oder 12,5 mg vorgenommen wird. Eine Genauigkeit von besser 0,5% rel. ist bei Titrationsverbräuchen von etwa 5 ml in jedem Fall sichergestellt.

Eine Fehlerabschätzung, dabei ausgehend von einer Einwaage von 12,5 mg sowohl für die Ca- als auch die Summentitration sowie wiederum unter Annahme der ungünstigsten Verhältnisse, führt für ein Kalk-Natron-Glas mit 14%  $CaO$  und 4%  $MgO$  zu den folgenden Werten:

$CaO$  auf mindestens  $\pm 0,7\%$  rel., d. h.  $\pm 0,1\%$  absolut, genau,

$MgO$  auf äußerstens  $\pm 3,3\%$  rel., d. h.  $\pm 0,13\%$  absolut, ungenau.

#### 2.2.1.1. Analysenvorschrift

##### 2.2.1.1.1. Lösen und Extrahieren der Störelemente

Das Lösen und Extrahieren der Störelemente ist in der Vorschrift für die Ca-Mg-Folgetitration beschrieben (siehe unten). Die von den Störelementen befreite Lösung wird hier jedoch in einen 500-ml-Meßkolben überspült und darin zur Marke verdünnt.

##### 2.2.1.1.2. Titration der Summe $Ca + Mg$

25 ml der so vorbereiteten Lösung werden in ein 150-ml-Becherglas einpipettiert, mit dest. Wasser auf etwa 50 ml verdünnt, mit 2 ml Puffer, pH 10, versetzt und mit 0,01 m ÄDTE-Lösung unter Verwendung voltametrischer Indikation an einer  $Tl$ -Oxid(Pt)-Anode (siehe 2.2.2. titriert (Verbrauch = a ml).

##### 2.2.1.1.3. Selektive Titration von Ca

25 ml werden wie vorstehend verdünnt, auf pH 10 gebracht und mit 0,01 m DGITE-Lösung (3,8035 g Äthylenglykol-bis-(2-aminoäthyl)-tetraessigsäure in 0,9 g  $NaOH + 100$  ml  $H_2O$ , aufgefüllt zu 1 l) bei Anwendung der gleichen Indikation wie oben titriert (Verbrauch = b ml).

Der Magnesiumgehalt ergibt sich dann zu:

$$(a \cdot f_1 - b \cdot f_2) \cdot 3,2249 = \% MgO, \quad (3)$$

$$\text{der Calciumgehalt zu: } b \cdot f_2 \cdot 4,4864 = \% CaO, \quad (4)$$

mit  $f_1 =$  Faktor der 0,01 m ÄDTE-Lösung und  $f_2 =$  Faktor der 0,01 m DGITE-Lösung.

Die Einstellung der Faktoren erfolgt sinngemäß wie in der Vorschrift für die Folgetitration; jedoch kann hier für die Einstellung beider Lösungen eine Ca-Eichlösung verwendet werden.

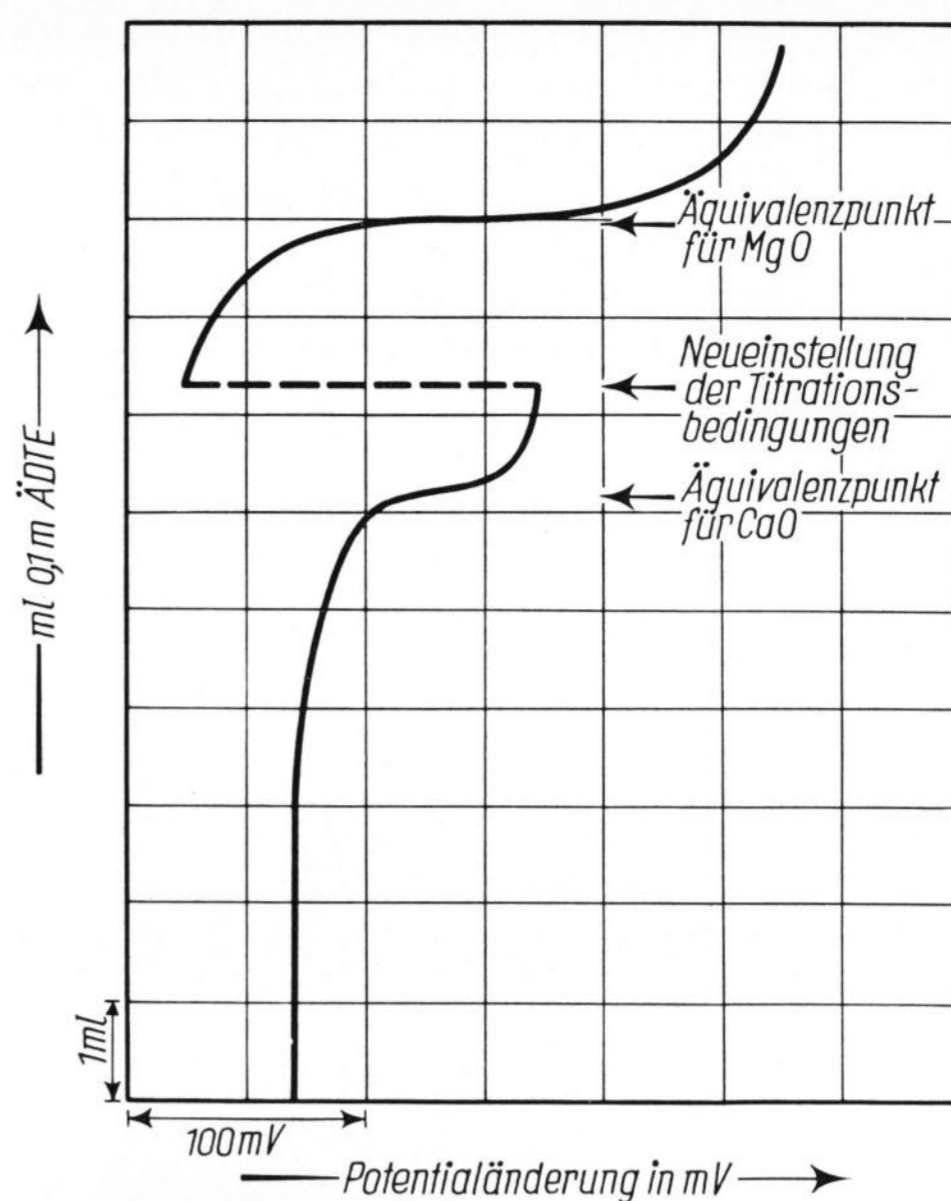


Bild 2. Indikationskurve für die voltametrisch ( $Tl_2O_3$ -Anode) indizierte Folgetitration von  $CaO$  und  $MgO$  mit 0,1 m ÄDTE (etwa 14%  $CaO$ , 4%  $MgO$ ).

#### 2.2.2. Folgetitration von Ca und Mg in der gleichen Lösung mit ÄDTE

Das Vorgehen dabei sieht — nach extraktiver Entfernung störender Elemente als Kupferronate mittels Chloroform — zunächst die Titration des Calciums in Gegenwart des als Hydroxid ausgefallenen Magnesiums mit ÄDTE in natronalkalischer Lösung vor, wobei als elektrischer Indikator das voltametrische Elektrodenpaar [7] Pt-Kathode/mit einer  $Tl_2O_3$ -Schicht überzogene Pt-Anode (Polarisationsstrom etwa  $3 \mu A$  bei einer Elektrodenfläche von je  $10 \text{ mm}^2$ ) verwendet wird. Wird mit einer 0,1 m Maßlösung titriert und werden Titrationsverbräuche von etwa 5 bis 7 ml erhalten, so tritt dabei am Titrationsendpunkt eine Potentialänderung von etwa 25 mV pro Tropfen auf (Bild 2).

Ist diese Titration beendet, so wird die Analysenlösung auf pH 10 gebracht und in ihr dann das Magnesium mit der gleichen Maßlösung und unter Verwendung des gleichen Indikatorsystems titriert. Die dabei am Titrationsendpunkt zu verzeichnende Potentialänderung beträgt etwa 50 mV pro Tropfen (bei einem erneuten Titrationsverbrauch von etwa 2 bis 3 ml) (Bild 2).

Die Bereitung der  $Tl_2O_3$ (Pt)-Anode erfolgt dabei in einfachster Weise dadurch, daß die Pt-Doppelelektrode — am geeignetsten ist eine Doppeldrahtelektrode mit Drahtoberflächen von etwa je  $10 \text{ mm}^2$  — unter Stromdurchgang von etwa  $3 \mu A$  etwa 10 min lang in einer ammoniakalischen  $Tl(I)$ -Chlorid-Lösung belassen wird.

Die nachstehend in Einzelheiten wiedergegebene Analysenvorschrift hat sich bewährt.

#### 2.2.2.1. Analysenvorschrift

##### 2.2.2.1.1. Grundlage

Aus der Lösung der Analysesubstanz in Schwefelsäure und Flußsäure werden nach dem Entfernen der Flußsäure vorhandene drei- und mehrwertige Elemente, wie z. B. Eisen, Titan, Aluminium und Zirkon, aus

essigsaurer Lösung als Kupferronate mit Chloroform extrahiert. In der verbleibenden wäßrigen Phase werden Calcium und Magnesium nacheinander unter Verwendung voltametrischer Indikation mittels einer Tl-Oxid-Anode komplexometrisch titriert.

#### 2.2.2.1.2. Reagenzien

Es werden folgende Reagenzien verwendet: 1. Flußsäure, p.a., 40%ig, 2. Schwefelsäure, p.a., 1 + 1, 3. Salzsäure, p.a., 1 + 1, 4. Methylrotlösung (0,1%ige alkoholische Lösung), 5. Natronlauge, p.a., 20%ig, 6. Eisessig, p.a., 7. Kupferron, p.a. (5%ige wäßrige Lösung), 8. Chloroform, p.a., 9. 0,1 m ÄDTE-Lösung (z. B. 37,224 g Titriplex III/l), 10. Pufferlösung, pH 10 (70 g Ammoniumchlorid + 570 ml Ammoniak,  $d = 0,90$ , im l).

Es wird ein Potentiometer mit Polarisierungseinrichtung und Pt-Doppeldrahtelektrode, je etwa 10 mm<sup>2</sup> Oberfläche, benutzt.

#### 2.2.2.1.3. Ausführung

Lösen: 1,000 g zerkleinertes Glas wird in einer Platinschale mit 1 ml Wasser durchfeuchtet und nacheinander mit 10 ml Flußsäure (1) und 10 ml Schwefelsäure (2) versetzt. Die Lösung wird bis zum beginnenden Rauchen der Schwefelsäure vorsichtig erhitzt, nach Abkühlen nochmals mit 5 ml Flußsäure (1) versetzt und schließlich bis zur Trockne abgeraucht. Der Abbrauchrückstand wird mit 2,5 ml Schwefelsäure (2) durchfeuchtet und wiederum zur Trockne gebracht. Dieser Vorgang wird noch ein weiteres Mal wiederholt, wobei zum Schluß ein noch etwas feuchter Salzbrei erhalten werden soll.

Extrahieren der Störelemente: Nach Aufnehmen des Abbrauchrückstandes mit 5 ml Salzsäure (3) und etwa 80 ml Wasser wird die Lösung in ein breites 250-ml-Becherglas übergespült und zum Sieden erhitzt, bis sich alle Salze gelöst haben. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wird sie in einen 200-ml-Meßkolben überführt, abgekühlt, mit dest. Wasser zur Marke verdünnt und durchmischt. Davon werden 50,00 ml (= 0,25 g Einwaage) in einen 150-ml-Schüttelzylinder einpipettiert, mit 2 bis 3 Tropfen Methylrotlösung (4) versetzt und mit Natronlauge (5) bis zum Farbumschlag dieses Indikators nach gelb versetzt. Nach Ansäuern mit 0,5 ml Eisessig (6), wobei eventuell vorher ausgefallene Hydroxide wieder in Lösung gebracht werden, wird unter Schütteln mit 2 ml Kupferron-Lösung (7) und 20 ml Chloroform (8) versetzt und die Lösung 5 min geschüttelt. Nach Trennung der Phasen wird die organische abgelassen und die Extraktion der wäßrigen mit 0,5 ml Kupferron-Lösung (7) und 10 ml Chloroform (8) wiederholt (Schütteldauer: 2 min). Die organische Phase wird wiederum verworfen und die wäßrige noch einmal mit 10 ml Chloroform — ohne Kupferron — 1 min lang durchgeschüttelt. Die Chloroformphase wird erneut verworfen und die wäßrige schließlich in ein breites 250-ml-Becherglas übergespült und mit dest. Wasser auf etwa 180 ml verdünnt.

Titration: Die so vorbereitete Lösung wird unter kräftigem Rühren (Magnetrührer!) tropfenweise mit 5 ml Natronlauge (5) versetzt und nachfolgend darin das Calcium mit 0,1 m ÄDTE-Lösung (9) unter Verwendung voltametrischer Indikation titriert (Verbrauch = a ml). Als Elektrode findet dabei eine Pt-Doppeldrahtelektrode (je etwa 10 mm<sup>2</sup>) Verwendung, die mit 3  $\mu$ A

polarisiert wird und deren Anode mit einer Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht — siehe Bemerkung 1 — versehen worden ist. Die ÄDTE-Lösung wird tropfenweise zugegeben.

Ist die Ca-Titration beendet, wird die Elektrode aus der Lösung herausgenommen und gut abgespült. Die Lösung wird mit Salzsäure (3) schwach (pH etwa 3) angesäuert und anschließend mit 5 ml Pufferlösung (10) versetzt. Die Elektrode wird wieder eingesetzt und das Magnesium gleichfalls mit 0,1 m ÄDTE-Lösung titriert (Verbrauch = b ml; siehe Bemerkung 2).

Der CaO- und MgO-Gehalt ergeben sich dann zu

$$\frac{a \cdot f_{\text{CaO}} \cdot 5,608}{2,5} = \% \text{ CaO}, \quad (5)$$

$$\frac{(b \cdot f_{\text{MgO}} - a \cdot f_{\text{CaO}}) \cdot 4,032}{2,5} = \% \text{ MgO}. \quad (6)$$

Einstellung der ÄDTE-Lösung: Die ÄDTE-Lösung ist sowohl gegen Ca-Lösung als auch gegen Mg-Lösung einzustellen, wobei stets die gleichen experimentellen Bedingungen wie bei der eigentlichen Analyse einzuhalten sind. Dazu wird am zweckmäßigsten wie folgt verfahren: 2,142 g frisch bei 105 °C getrocknetes CaCO<sub>3</sub>, p.a., und 0,500 g frisch bei 500 °C geglühtes MgO, p.a., werden nach Zugabe von 50 ml Wasser mit möglichst wenig HCl, 1 + 1, gelöst. Die Lösung wird durch Kochen von Kohlensäure befreit, in einen 1-l-Meßkolben übergespült und zur Marke verdünnt. (Diese Einstell-Lösung entspricht einem Glas mit einem Gehalt von 12% CaO und 5% MgO. Sie kann als generell gültig für alle in Frage kommenden Kalk-Natron-Gläser angenommen werden.)

Bestimmung von  $f_{\text{CaO}}$ : Von dieser Lösung werden 25,00 ml (entsprechend 30,00 mg CaO und 12,50 mg MgO) in ein 250-ml-Becherglas, breite Form, einpipettiert und mit dest. Wasser auf etwa 180 ml verdünnt. Nach Hinzufügen von 0,5 ml Eisessig wird die Lösung tropfenweise unter gutem Rühren mit insgesamt 5 ml NaOH (5) versetzt und wie in der Vorschrift beschrieben mit 0,1 m ÄDTE-Lösung titriert (Verbrauch = c ml).

Der Wirkungsfaktor der ÄDTE-Lösung für die Titration von CaO errechnet sich nach

$$f_{\text{CaO}} = \frac{30,00}{5,608 \cdot c}. \quad (7)$$

Bestimmung von  $f_{\text{MgO}}$ : Die so austitrierte Lösung wird, wie im einzelnen in der Vorschrift beschrieben, mit HCl schwach angesäuert und nach Zugabe von 5 ml Pufferlösung (10) mit 0,1 m ÄDTE-Lösung titriert (Verbrauch = d ml; wobei „d“ den Gesamtverbrauch für die Titration von CaO + MgO darstellt).

Der Wirkungsfaktor der ÄDTE-Lösung für die Titration von MgO errechnet sich nach

$$f_{\text{MgO}} = \frac{\frac{30,00}{5,608} + \frac{12,50}{4,032}}{d} = \frac{8,45}{d}. \quad (8)$$

(Begründung für diese Berechnungsweise siehe Bemerkungen 2 und 3).

Dazu soll folgendes bemerkt werden:

1. Die Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anode wird wie folgt hergestellt: Etwa 0,2 g Thallium(I)-chlorid werden mit 50 ml dest. Wasser und 5 Tropfen Ammoniak (konz.) versetzt und durch

Rühren in Lösung gebracht. In die ruhende Lösung wird die Pt-Doppeldrahtelektrode eingebracht und etwa 10 min mit  $3\mu A$  polarisiert. Es bildet sich dabei eine hellbraune, zusammenhängende Schicht von  $Tl_2O_3$  auf der Anode. Die so präparierte Elektrode ist nach Abspülen mit Wasser sofort einsatzbereit. Voraussetzung für das Aufbringen einer brauchbaren  $Tl$ -Oxidschicht ist, daß die Pt-Elektrode eine saubere Oberfläche besitzt; ein kurzes Beizen in Königswasser oder einer Salzsäure/Wasserstoffperoxid-Mischung ist zu empfehlen. Die  $Tl_2O_3$ -Anode ist für eine Vielzahl von Titrationsen zu verwenden, unabhängig davon, ob sie trocken oder in Wasser aufbewahrt wird. Reduktionsmittel oder stärkere Säuren zerstören die Schicht und machen die Anode für die hier vorliegende Aufgabe ungeeignet. Das Reinigen der Elektrode, das nur bei nicht mehr ausreichender Ansprechempfindlichkeit erforderlich wird, erfolgt durch kurzes Eintauchen in warmes Königswasser. Anschließend wird in der beschriebenen Weise eine neue  $Tl$ -Oxid-Schicht aufgebracht.

2. Im Hinblick auf die sich bei einer möglichen Verunreinigung der ÄDTE-Lösung durch zwar bei pH 10, nicht aber bei pH 12 titrierbare Kationen ergebenden besonderen Verhältnisse (siehe Bemerkung 3) ist der Verbrauch  $b$  jeweils vom Titrationsbeginn an zu messen, d. h.  $b = a + x$ ; wobei  $x$  die bei der eigentlichen Mg-Titration verbrauchte Menge Titerlösung ist.

3. Enthält die ÄDTE-Lösung kationische Verunreinigungen, die zwar bei pH 10 ein stabiles Komplexon bilden, nicht aber bei pH 12, bedeutet das bei der hier vorgenommenen Folgetitration, daß sie zwar nicht bei der Ca-Titration, in doppeltem Sinne aber bei der Mg-Titration ins Gewicht fallen: einmal dadurch, daß der Wirkungsgrad der Lösung gegenüber Mg niedriger ist als gegenüber Ca, was jedoch bei der Einstellung des Faktors  $f_{MgO}$  berücksichtigt wird, zum anderen aber derart, daß der Titrationsverbrauch bei der eigentlichen Mg-Titration in dem Maße größer wird, wie Titrans für die Ca-Titration verbraucht wird. Durch die mitgeteilte Berechnungsformel wird dieser Störfaktor eliminiert.

4. Im Hinblick darauf, daß das auszufällende Mg-Hydroxid Ca-frei sein muß, ist ein striktes Einhalten der Anweisung, die Natronlauge dabei tropfenweise und unter gutem Rühren zuzugeben, unerlässlich. Dem gleichen Ziel dient auch die vorgeschriebene, ungewöhnlich starke Verdünnung der zur Titration gelangenden Lösung.

#### 2.2.2.2. Leistungsfähigkeit des Verfahrens

Die Leistungsfähigkeit dieser Arbeitsweise wurde an Hand von Untersuchungen von synthetisch erstellten Testlösungen ermittelt, wobei die in Tabelle 2 zusammengestellten Ergebnisse erzielt wurden.

Wie aus den Zahlen von Tabelle 2 abzuleiten ist, erreicht diese Arbeitsweise eine Genauigkeit von  $\pm 0,6\%$

Tabelle 2. Testanalysen zur voltametrisch indizierten komplexometrischen Ca/Mg-Folgetitration

Mg Sollwert	titriert	Ca Sollwert	titriert
2,50	2,52	10,02	9,98
	2,47		9,92
	2,50		10,00
	2,49		10,00
	2,49		9,97
	2,52		9,95
	2,48		9,98
	2,49		10,00
	2,48		10,04
	2,48		10,05
	2,49		10,04
	Mittelwert:		2,49
s:	0,016 (= $\pm 0,6\%$ rel.)		0,04 (= $\pm 0,4\%$ rel.)

rel. für Mg und  $\pm 0,4\%$  rel. für Ca bei der Bestimmung von CaO-Gehalten von etwa 14% und MgO-Gehalten von etwa 4%, bezogen auf die titrierte Einwaage von 250 mg Kalk-Natron-Glas normaler Zusammensetzung. Der Mittelwert für Mg liegt dabei praktisch beim Sollwert; der für Ca weicht zwar von ihm geringfügig ab, doch ist diese Abweichung nicht als statistisch gesichert anzusehen.

Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denen, die man erwarten kann, wenn man davon ausgeht, daß jede der beiden Titrationsen mit einer Unsicherheit von  $\pm 1/2$  Tropfen Titerlösung (etwa  $\pm 0,02$  ml) auswertbar ist. Es errechnet sich daraus — bei den hier eingesetzten Mengen — für die Ca-Titration eine Genauigkeit von etwa  $\pm 0,35\%$  rel. (=  $\pm 0,05\%$  CaO absolut bei 14% CaO). Für die Mg-Titration ergäbe sich an sich eine Unsicherheit von etwa  $\pm 0,8\%$  (=  $\pm 0,03\%$  MgO absolut bei 4% MgO), dadurch jedoch, daß der Fehler bei der Ca-Titration voll in das Ergebnis der Mg-Bestimmung eingehen kann, ist ungünstigstenfalls mit einer Verdoppelung dieses Wertes zu rechnen, (was in dem der Fehlerrechnung aus den Versuchsergebnissen der Tabelle 2 zugrundegelegten Mittelwert in dieser krassen Form naturgemäß nicht zum Ausdruck kommen kann).

Ein Vergleich der erreichbaren Genauigkeiten bei den beiden untersuchten Arbeitsweisen für die Bestimmung von Ca und Mg fällt, vor allem was die Bestimmung des Mg anbelangt, deutlich zugunsten der letzteren aus; ihr ist somit im Normalfall der Vorzug zu geben. Da die direkte Ca-Titration unter Verwendung von DGITE möglicherweise aber auch ein gewisses Interesse besitzen kann, vor allem, wenn es nur um eine Bestimmung von Calcium allein geht, sollte sie nicht unbeachtet bleiben, dies umso weniger, als sie dafür als durchaus leistungsfähig zu beurteilen ist.

### 3. Literatur

- [1] SCHWARZENBACH, G. und FLASCHKA, H.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Enke 1965.
- [2] KRAFT, G.: Die voltametrische Indikation komplexometrischer Titrationsen. Z. anal. Chem. **238** (1968) S. 321 bis 414.
- [3] KRAFT, G. und DOSCH, H.: Ein genaues Schnellverfahren für die Bestimmung von Aluminium — als Legierungselement — in Kupferlegierungen. Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwes. **21** (1968) S. 308 – 313.
- [4] KRAFT, G. und DOSCH, H.: Z. anal. Chem. (In Vorbereitung.)
- [5] In [2], S. 380: Titration von Ca mit ÄDTE, Titration von Ca mit DGITE.
- [6] In [2], S. 381: Titration von Ca mit DGITE in Gegenwart von Mg.
- [7] In [2], S. 373: Indikation der komplexometrischen Erdalkalititration mit Hilfe einer polarisierten, mit  $Tl$ -Oxid überzogenen Pt-Anode in Verbindung mit einer normalen polarisierten Pt-Kathode. (51578)